

PAT-NO: JP406151829A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 06151829 A

TITLE: MANUFACTURE OF SEMICONDUCTOR DEVICE

PUBN-DATE: May 31, 1994

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

KARASAWA, OSAMU

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

KAWASAKI STEEL CORP

COUNTRY

N/A

APPL-NO: JP04294094

APPL-DATE: November 2, 1992

INT-CL (IPC): H01L029/784, H01L021/265 , H01L021/336

US-CL-CURRENT: 257/410

ABSTRACT:

PURPOSE: To prevent penetration of boron where boron is diffused into a silicon substrate via a gate insulation film from a polysilicon film by performing ion implantation of nitrogen atom to silicon oxynitride film or the interface between the silicon nitride and oxide film and the silicon substrate.

CONSTITUTION: Silicon oxynitride film 2 is formed on a silicon substrate 1.

Then, nitrogen atom 3 is ion-implanted onto the film, thus introducing nitrogen atom into the silicon nitride and oxide film or an area near the interface between the silicon oxynitride film and the silicon substrate and hence suppressing penetration of boron. Finally, polysilicon film 4 is formed on the silicon oxynitride film, boron B<SP>+</SP> is ion-implanted for forming a gate electrode, and patterning is made, thus completing a semiconductor device through a desired process.

COPYRIGHT: (C)1994,JPO&Japio

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-151829

(43)公開日 平成6年(1994)5月31日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

H 0 1 L 29/784

21/265

21/336

7377-4M

H 0 1 L 29/ 78

3 0 1 G

8617-4M

21/ 265

P

審査請求 未請求 請求項の数1(全 4 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号

特願平4-294094

(22)出願日

平成4年(1992)11月2日

(71)出願人

000001258

川崎製鉄株式会社

兵庫県神戸市中央区北本町通1丁目1番28号

(72)発明者

唐澤 修

千葉県千葉市中央区川崎町1番地 川崎製鉄株式会社技術研究本部内

(74)代理人

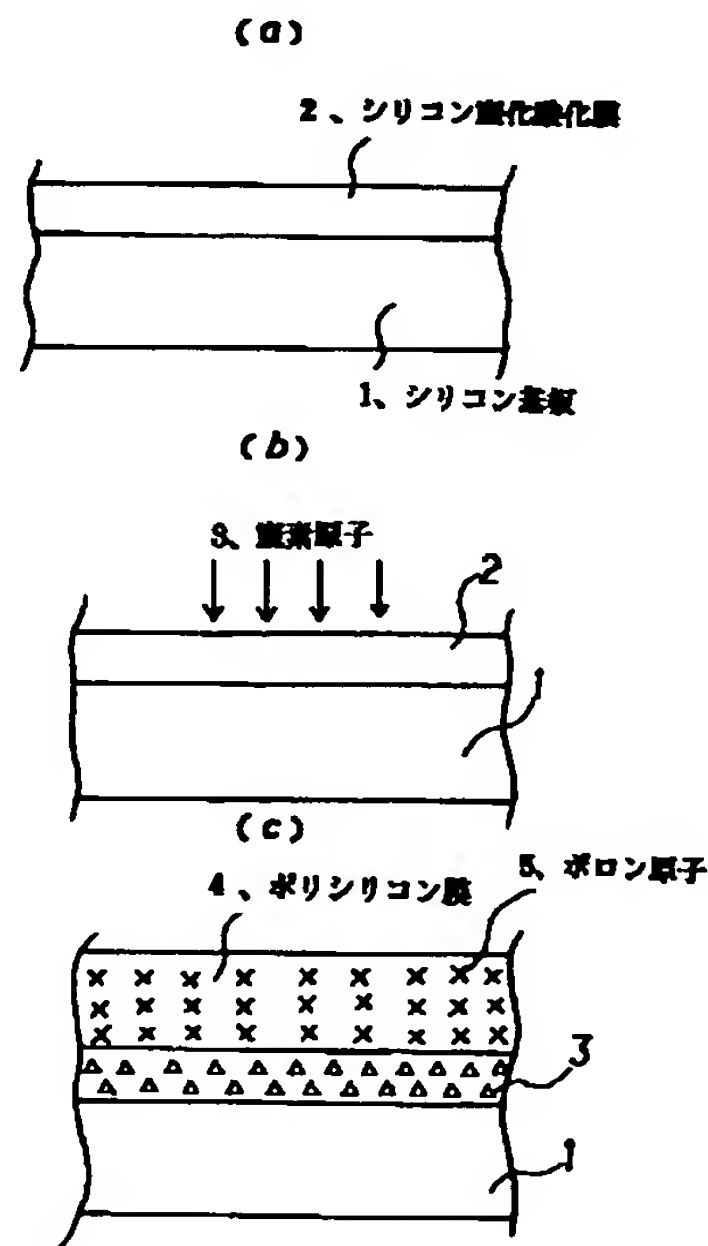
弁理士 小林 英一

(54)【発明の名称】 半導体装置の製造方法

(57)【要約】

【目的】 抵抗加熱炉で形成されたシリコン窒化酸化膜を絶縁膜として用い、その膜上にゲート電極を形成する半導体装置において、ポリシリコン膜からゲート絶縁膜を介してボロンがシリコン基板中に拡散する、いわゆるボロンの突き抜けを防止する。

【構成】 シリコン窒化酸化膜、またはシリコン窒化酸化膜とシリコン基板との界面に窒素原子をイオン注入する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 シリコン基板上に抵抗加熱炉で形成されたシリコン窒化酸化膜をゲート絶縁膜として用い、当該膜上にゲート電極を形成する半導体装置の製造方法において、シリコン窒化酸化膜、またはシリコン窒化酸化膜とシリコン基板との界面に窒素原子をイオン注入することを特徴とする半導体装置の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、半導体装置の製造方法に関し、詳しくは、シリコン窒化酸化膜をゲート絶縁膜にもち、かつ多結晶シリコン膜にボロン原子などのP型不純物をイオン注入法により導入したP<sup>+</sup>ポリシリコンゲート電極をもったトランジスターの製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】NMOSにはN<sup>+</sup>ポリシリコン、PMOSにはP<sup>+</sup>ポリシリコンをゲート電極として用いるデュアル構造がディープサブミクロン領域のCMOSのゲート構造として有力視されている。PMOSはチャネルがサーフェイス型に変わり優れたショートチャネル効果やターンオフ特性を示す。しかし、このデュアルゲートCMOSをスケールダウンするために解決しなければならない最大の課題はP<sup>+</sup>ポリシリコンからゲート絶縁膜を介してボロンがシリコン基板中に拡散する「ボロンの突き抜け」（以下突き抜けと略す）である。

【0003】この突き抜けが起こると、シリコン基板表面の不純物濃度が変化し、PMOSトランジスターの閾値電圧が変動する。さらに突き抜けが大きい場合はパンチスルーが生じる。このように突き抜けはトランジスター動作に重大な変化をもたらす。従来、ボロン原子のイオン注入時の注入エネルギーを調整したり、ゲート絶縁膜の膜厚や膜質の調整によってこの突き抜けを防止している。しかし、ディープサブミクロンではゲート絶縁膜が10nm以下となり、従来から用いられている熱酸化膜では防止能力が不十分となっている。そこで近年シリコン窒化酸化膜という新しいゲート絶縁膜が開発されている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】前記シリコン窒化酸化膜中の窒素濃度はゲート絶縁膜の電気特性を大きく左右する。窒素濃度が極端に高い場合には、その後の熱処理により固定電荷が急増したり不安定化するという問題があった。一方、窒素濃度が低い場合には、突き抜けの防止効果が実用上なかったり、バラツキが大きくやはり突き抜けをおこすという問題があった。

【0005】また、シリコン窒化酸化膜の形成方法としては、従来からある抵抗加熱炉でシリコン基板上に形成した熱酸化膜の一部分をNH<sub>3</sub> 雰囲気中で窒化または窒化酸化する方法が一般的である。また、近年抵抗加熱炉を使わずRTP (Rapid Thermal Process)法により、酸化膜

を形成した後でNH<sub>3</sub> 雰囲気などで酸化膜の一部分を窒化して形成する方法も開発されている。さらに上記方法に加えてシリコン窒化酸化膜を再度酸化する方法も用いられている。これらの方法は窒化時に取り込まれる水素原子の濃度をも考慮しなければならない。水素濃度が大きいと初期の界面準位の増加や、電流ストレス後の界面準位の増加などの問題を生じる。

【0006】NH<sub>3</sub>を用いた酸窒化は、窒素濃度と水素濃度の両方の制御という点でゲート絶縁膜形成が複雑化したり、あるいは前記ボロンの突き抜け防止に起因する制約のためプロセスマージンが大きくとれないという問題があった。本発明は、前述の問題にかんがみて、シリコン窒化酸化膜中またはシリコン窒化酸化膜とシリコン基板との界面に窒素原子をイオン注入法により導入しシリコン窒化酸化膜中の窒素濃度を成膜時のそれよりも高め、これにより突き抜けを抑制できかつ電気特性に優れたシリコン窒化酸化膜の形成方法を提供するためになされたものである。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、シリコン基板上に抵抗加熱炉で形成されたシリコン窒化酸化膜をゲート絶縁膜として用い、当該膜上にゲート電極を形成する半導体装置の製造方法において、シリコン窒化酸化膜、またはシリコン窒化酸化膜とシリコン基板との界面に窒素原子をイオン注入することを特徴とする半導体装置の製造方法である。

## 【0008】

【作用】本発明によれば、シリコン窒化酸化膜またはシリコン窒化酸化膜とシリコン基板との界面に窒素原子をイオン注入法により導入し、当該領域の窒素濃度を成膜時のシリコン窒化酸化膜の窒素濃度に比べて高め、この窒素原子の存在によって前記シリコン窒化膜上に形成された（ボロン）ドーフトポリシリコン膜からのボロンの突き抜けを抑制することができる。

【0009】ボロンの突き抜けを抑制する窒素原子量の一部をイオン注入法により得るため、窒化時にとり込む窒素量を減らすことができ、NH<sub>3</sub> 雰囲気などを用いて行う従来方法において窒化の程度を低く抑えることができる。これにともなって窒化中に取り込まれてしまう水素原子の導入量を減らすことができるので、固定電荷の発生や不安定化、界面準位の増大などを防止することができる。電気的特性の優れたゲート絶縁膜を得ることができる。

【0010】イオン注入された窒素原子は、LSIデバイス形成のその後の熱履歴により活性化したり、膜中のネットワークに取り込まれたりして突き抜け防止能力を発生するが、必要に応じてイオン注入直後やポリシリコン膜形成直後に熱処理を加えて防止能力を発生させてもよい。

## 【0011】

【実施例】本発明に係る実施例を図1に従って説明する。図1は、本発明の実施例に係る半導体装置の製造方法を示す一部説明断面図である。図1(a)に示す工程では、抵抗加熱炉による熱酸化法と熱窒化法により、シリコン基板1上に膜厚が80~100 Å程度のシリコン窒化酸化膜2を形成する。次に図1(b)に示す工程では、図1(a)に示す工程で得た膜上から窒素原子3をエネルギー：4~8keV、ドーズ量： $2\sim5\times10^{15}\text{cm}^{-2}$ 程度でイオン注入する。このようにすることで、シリコン窒化酸化膜、またはシリコン窒化酸化膜とシリコン基板との界面付近に窒素原子を導入することができ、ボロンの突き抜けを抑制することができる。窒素原子のエネルギーやドーズ量は、ゲート絶縁膜の膜厚や要求されるトランジスタ特性（例えば $V_{th}$ の値）によって、さらには後述するポリシリコン膜厚やボロンのドーズ量で変化することはいうまでもない。

【0012】最後に図1(c)に示す工程では、シリコン窒化酸化膜上にポリシリコン膜4を1000~2500Å程度形成し、イオン注入法によりボロン $B^+$ または $BF_2^+$ などをドーズ量 $3\sim8\times10^{15}\text{cm}^{-2}$ 程度イオン注入してゲート電極を形成した。その後パターニングを行い、さらに所望の工程（熱処理を含む）を行い半導体装置を完成する。

【0013】図2に、本実施例と従来例との容量-電圧特性図を示した。図2は、 $P^+$ ポリシリコンゲート電極をもった試料を用いたときの容量-電圧特性図であるが、A（実施例）は、ゲート絶縁膜がシリコン窒化酸化膜であり、シリコン窒化酸化膜、または窒化酸化膜とシリコン基板との界面に窒素原子をイオン注入した場合であり、B（従来例1）は、ゲート絶縁膜が窒化酸化膜である場合、C（従来例2）は、ゲート絶縁膜が酸化膜である場合である（基板はP型）。この特性図から、本実施例ではボロンドープトポリシリコン膜からのボロンの

突き抜けを抑制できたことがあきらかである。

【0014】なお、シリコン酸化窒化膜形成に関しては、①シリコン基板に酸素や水蒸気雰囲気中で熱酸化膜を形成し、その後 $NH_3$  雰囲気中で上記酸化膜の一部を熱窒化する製造法が一般的であるが、②亜酸化窒素( $N_2O$ )を用いてシリコン基板上に直接シリコン窒化酸化膜を形成する方法や、③熱酸化法による酸化膜形成後、亜酸化窒素で当該膜の一部窒化してもよい。亜酸化窒素を用いた前述②、③の2方法と、本発明の窒素原子をイオン注入法により導入する方法を合わせて用いれば、さらに特性の優れた半導体装置をえることができる。

【0015】

【発明の効果】本発明は、シリコン基板上に形成したシリコン窒化酸化膜、またはシリコン窒化酸化膜とシリコン基板との界面にイオン注入法により窒素原子を導入し、これをもって成膜時よりも窒素濃度を高めることにより、上部のボロンドープトポリシリコン膜からのボロンの突き抜けを抑制することができるようになった。

【0016】またイオン注入法による窒素原子の導入により、膜中水素濃度と無関係に窒素濃度を決定することができ、水素濃度を低く抑さえ、窒素濃度を高くすることもでき、水素に起因する界面準位なども低く抑えることが可能となった。

【図面の簡単な説明】

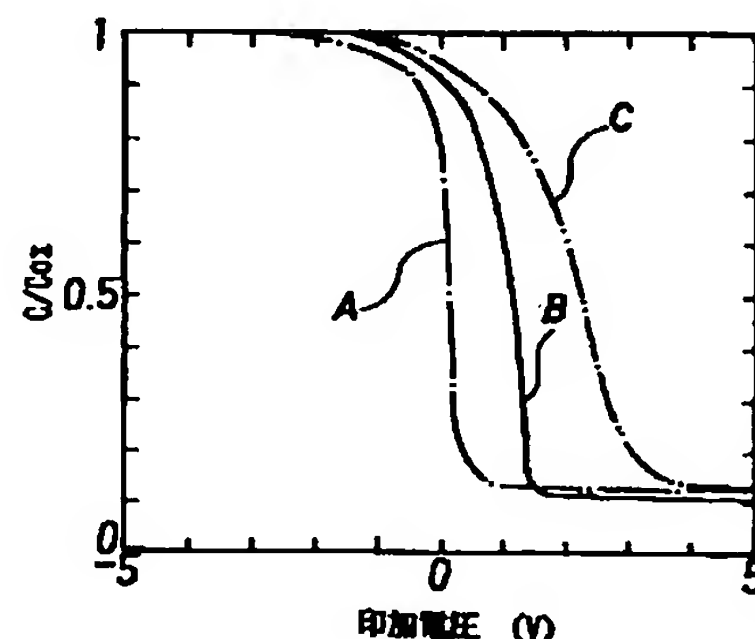
【図1】本実施例に係る半導体装置の製造方法を示す説明断面図である。

【図2】本実施例と従来例の容量-電圧特性図である。

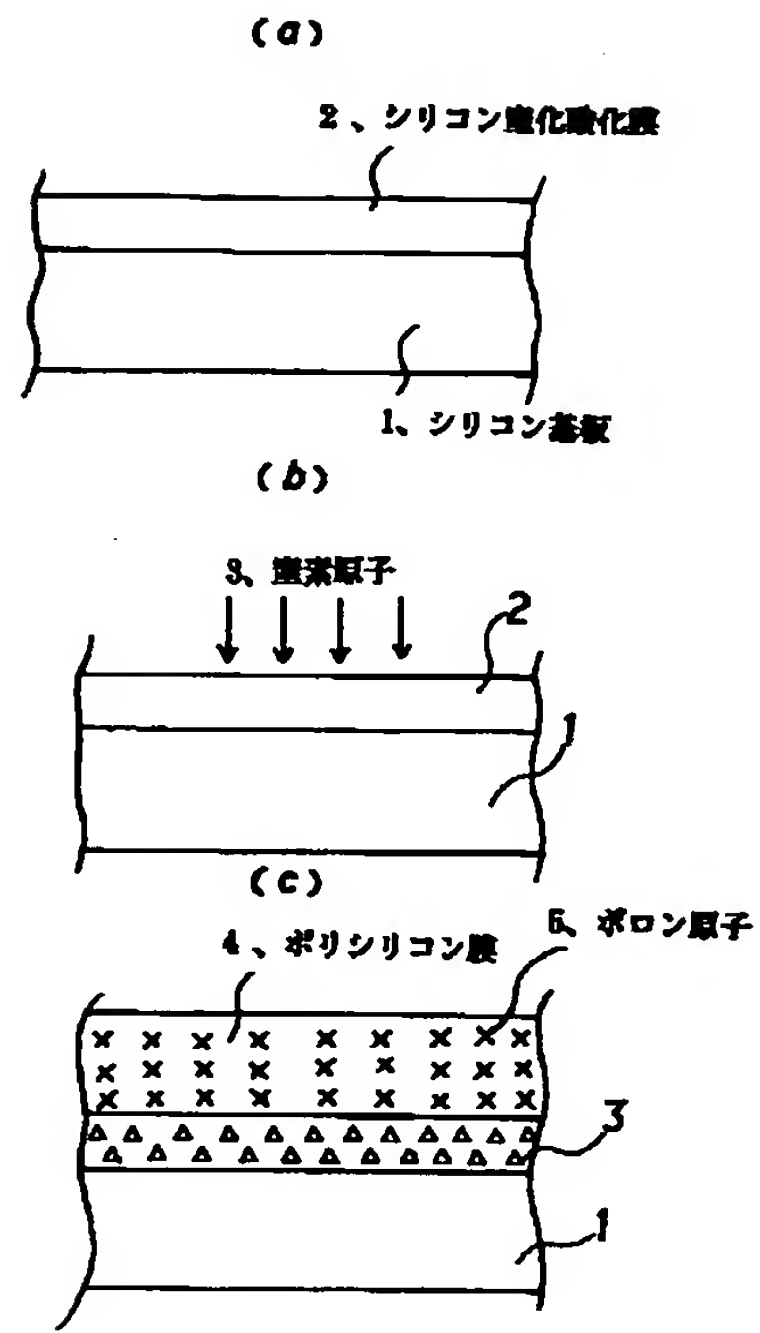
【符号の説明】

- 1 シリコン基板
- 2 シリコン窒化酸化膜
- 3 窒素原子
- 4 ポリシリコン膜
- 5 ボロン原子

【図2】



【図1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

識別記号

片内整理番号

FI

技術表示箇所

7377-4M

H01L 29/78

301 P



\* NOTICES \*

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention is P+ which had a silicon nitriding oxide film in gate dielectric film, and introduced P type impurities, such as a boron atom, into the polycrystalline silicon film with ion-implantation in detail about the manufacture approach of a semiconductor device. It is related with the manufacture approach of a transistor with a polish recon gate electrode.

[0002]

[Description of the Prior Art] In NMOS, it is N+. In polish recon and PMOS, it is P+. The dual structure using polish recon as a gate electrode is seen as a hopeful as gate structure of CMOS of a deep submicron field. PMOS shows the short channel effect and the turn-off property that the channel changed and was excellent in the Sir face mold. However, the biggest technical problem which must be solved in order to carry out the scale down of this dual gate CMOS is P+. It is "boron's thrusting" (it abbreviating to thrusting below). [ which boron diffuses in a silicon substrate through gate dielectric film from polish recon ]

[0003] If this thrust omission happens, the high impurity concentration of a silicon substrate surface will change, and the threshold voltage of a PMOS transistor will be changed. Furthermore it pokes, and when an omission is large, a punch-through arises. thus -- running -- the serious change for transistor actuation is brought about. The impregnation energy at the time of the ion implantation of a boron atom is adjusted conventionally, or this thrust omission is prevented by the thickness of gate dielectric film, or adjustment of membraneous quality. However, the thermal oxidation film of prevention capacity for which gate dielectric film is used from the former by being set to 10nm or less in deep submicron one is inadequate. Then, new gate dielectric film called a silicon nitriding oxide film is developed in recent years.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The nitrogen concentration in said silicon nitriding oxide film influences the electrical property of gate dielectric film greatly. When nitrogen concentration was extremely high, there was a problem of a fixed charge having increased rapidly by subsequent heat treatment, or destabilizing. On the other hand, when nitrogen concentration was low, there was a problem that there was no prevention effectiveness through which it runs practically, or variation started a thrust omission too greatly.

[0005] Moreover, as the formation approach of a silicon nitriding oxide film, it is NH<sub>3</sub> in some thermal oxidation film formed on the silicon substrate with a certain resistance heating furnace from the former. The approach of nitriding or nitriding oxidizing in an ambient atmosphere is common. moreover, recent years -- a resistance heating furnace -- not using -- RTP (Rapid ThermalProcess) -- after forming an oxide film by law -- NH<sub>3</sub> The approach of nitriding and forming some oxide films in an ambient atmosphere etc. is also developed. The approach of furthermore oxidizing a silicon nitriding oxide film again in addition to the above-mentioned approach is also used. These approaches must also take into consideration the concentration of the hydrogen atom incorporated at the time of nitriding. If hydrogen

concentration is large, problems, such as an increment in early interface state density and an increment in the interface state density after current stress, will be produced.

[0006] The acid nitriding using  $\text{NH}_3$  had the problem that gate-dielectric-film formation could not be complicated in respect of control of both nitrogen concentration and hydrogen concentration, or a large process margin could not be taken because of the constraint which said boron runs and originates in prevention. This invention is made in order to offer the formation approach of a silicon nitriding oxide film of having introduced the nitrogen atom into the inside of a silicon nitriding oxide film, or the interface of a silicon nitriding oxide film and a silicon substrate with ion-implantation, having raised the nitrogen concentration in a silicon nitriding oxide film rather than it at the time of membrane formation in view of the above-mentioned problem, and this having poked, and could control the omission, and having excelled in the electrical property.

[0007]

[Means for Solving the Problem] This invention is the manufacture approach of the semiconductor device characterized by carrying out the ion implantation of the nitrogen atom to the interface of a silicon nitriding oxide film or a silicon nitriding oxide film, and a silicon substrate in the manufacture approach of the semiconductor device which forms a gate electrode on the film concerned, using the silicon nitriding oxide film formed with the resistance heating furnace on the silicon substrate as gate dielectric film.

[0008]

[Function] According to this invention, a nitrogen atom can be introduced into the interface of a silicon nitriding oxide film or a silicon nitriding oxide film, and a silicon substrate with ion-implantation, the nitrogen concentration of this field can be raised compared with the nitrogen concentration of the silicon nitriding oxide film at the time of membrane formation, and the thrust omission of the boron from the doped polysilicon film (boron) formed on said silicon nitride of existence of this nitrogen atom can be controlled.

[0009] The nitrogen volume which is crowded for the time of nitriding in order to obtain a part of nitrogen atomic weight which controls the thrust omission of boron with ion-implantation can be reduced, and it is  $\text{NH}_3$ . In the conventional approach performed using an ambient atmosphere etc., extent of nitriding can be stopped low. Since the amount of installation of the hydrogen atom incorporated during nitriding in connection with this can be reduced, generating of a fixed charge, destabilization, increase of interface state density, etc. can be prevented, and the gate dielectric film which was excellent in electrical characteristics can be obtained.

[0010] Although the nitrogen atom by which the ion implantation was carried out is activated by the heat history of the after that of LSI device formation, or is incorporated in the network in the film, and it runs through it and it generates prevention capacity, it may add heat treatment immediately after an ion implantation and polish recon film formation if needed, and may generate prevention capacity.

[0011]

[Example] The example concerning this invention is explained according to drawing 1. drawing 1 shows the manufacture approach of the semiconductor device concerning the example of this invention - it is an explanation sectional view a part. At the process shown in drawing 1 (a), thickness forms the silicon nitriding oxide film 2 which is 80 - 100  $\mu\text{m}$  extent on a silicon substrate 1 with the oxidizing [ thermally ] method and heat nitriding by the resistance heating furnace. Next, at the process shown in drawing 1 (b), the ion implantation of the nitrogen atom 3 is carried out energy: 4-8keV and about dose:  $2\text{--}5 \times 10^{15} \text{cm}^{-2}$  from on the film obtained at the process shown in drawing 1 (a). By doing in this way, a nitrogen atom can be introduced near the interface of a silicon nitriding oxide film or a silicon nitriding oxide film, and a silicon substrate, and the thrust omission of boron can be controlled. It cannot be overemphasized that the energy and the dose of a nitrogen atom change with the thickness and the transistor characteristics (for example, value of  $V_{th}$ ) demanded of gate dielectric film with the dose of the polish recon thickness and boron which are mentioned further later.

[0012] the process finally shown in drawing 1 (c) -- a silicon nitriding oxide film top -- the polish recon film 4 -- about 1000-2500Å -- forming -- ion-implantation -- boron  $\text{B}^+$  Or  $\text{BF}_2^+$  etc. -- the ion



implantation was carried out about [ three to  $8 \times 10^{15}$  cm dose to / 2 ], and the gate electrode was formed. Patterning is performed after that, a desired process (heat treatment is included) is performed further, and a semiconductor device is completed.

[0013] The capacity-voltage characteristic Fig. of this example and the conventional example was shown in drawing 2 . Drawing 2 is P+. Although it is a capacity-voltage characteristic Fig. when using a sample with a polish recon KEDO electrode, A (example) is the case where gate dielectric film is a silicon nitriding oxide film, and carries out the ion implantation of the nitrogen atom to the interface of a silicon nitriding oxide film or a nitriding oxide film, and a silicon substrate, and when gate dielectric film is a nitriding oxide film, as for C (conventional example 2), gate dielectric film of B (conventional example 1) is the case where it is an oxide film (a substrate is P type). In this example, it is clear from this property Fig. that the thrust omission of the boron from a boron doped polysilicon film has been controlled.

[0014] In addition, about silicon oxidation nitride formation, the thermal oxidation film is formed in \*\* silicon substrate in oxygen or a steam ambient atmosphere, and it is NH<sub>3</sub> after that. Although the manufacturing method which carries out the heat nitriding of some above-mentioned oxide films in an ambient atmosphere is common, a part of film concerned may be nitrided with nitrous oxide after the oxide-film formation by the approach of forming a direct silicon nitriding oxide film on a silicon substrate using \*\* nitrous oxide (N<sub>2</sub>O), and the \*\* oxidizing [ thermally ] method. If the two approaches of the above-mentioned \*\* using nitrous oxide and \*\* and the approach of introducing the nitrogen atom of this invention with ion-implantation are doubled and used, the semiconductor device which was further excellent in the property can be obtained.

[0015]

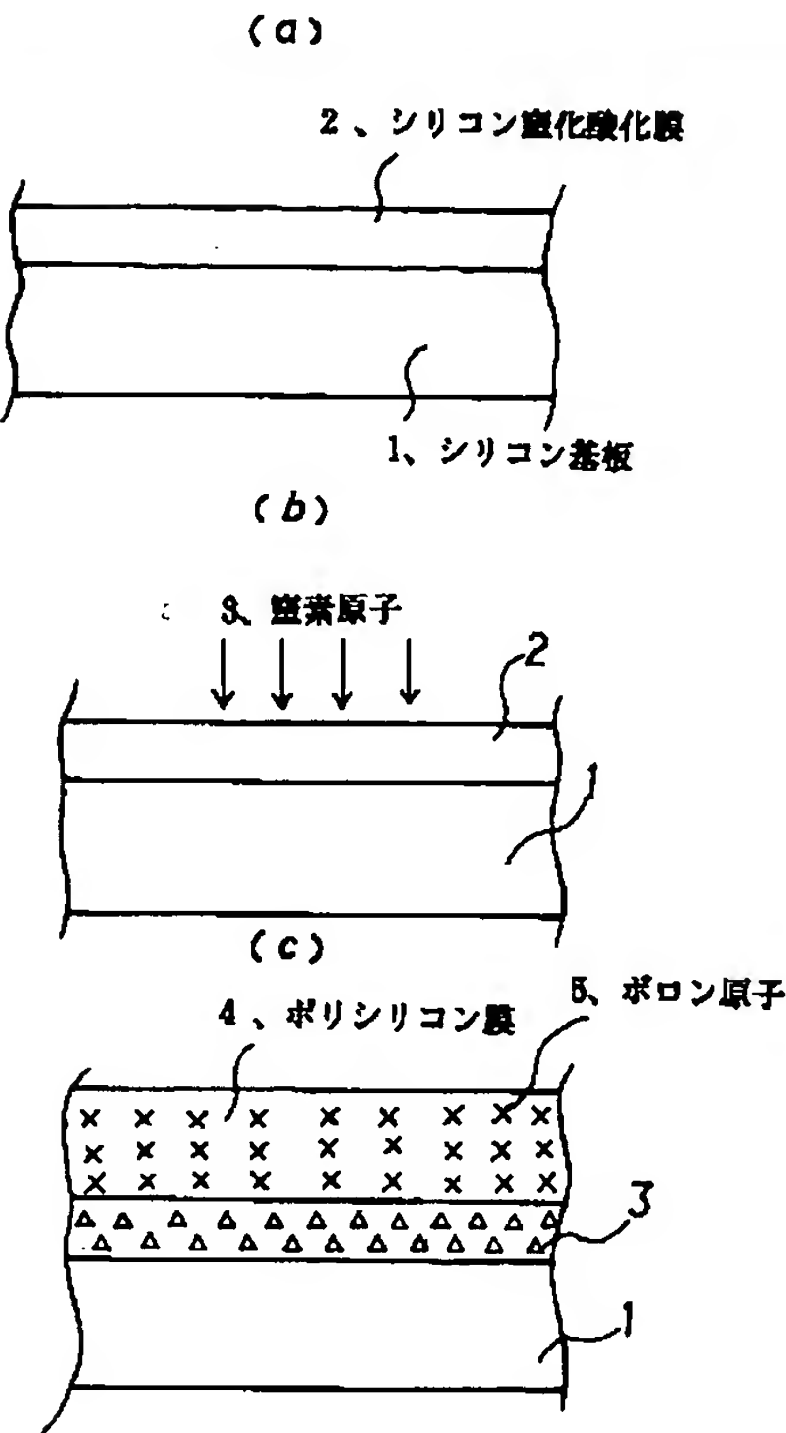
[Effect of the Invention] This invention can control now the thrust omission of the boron from a upside boron doped polysilicon film by introducing a nitrogen atom into the interface of the silicon nitriding oxide film formed on the silicon substrate or a silicon nitriding oxide film, and a silicon substrate with ion-implantation, and raising nitrogen concentration rather than the time of membrane formation with this.

[0016] moreover, installation of the nitrogen atom by ion-implantation -- film Nakamizu -- base -- nitrogen concentration could be determined regardless of concentration, hydrogen concentration could be pressed down low, nitrogen concentration could also be made high, and it became possible [ the interface state density resulting from hydrogen etc. ] to stop low.

---

[Translation done.]

Drawing selection Representative drawing



[Translation done.]